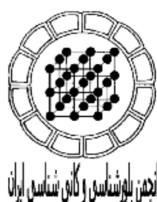
مجله
بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارهٔ سوم، پاییز ۹۵، از صفحهٔ ۵۹۵ تا ۶۰۴



کانی‌شناسی و زمین‌شیمی کانی‌های آبدار سولفاتی وابسته به شیل‌های سیاه منطقه قروقچی، میمه، استان اصفهان

محمدعلی مکی‌زاده[۱]، بتول تقی‌پور[۲]، مریم سال‌افزون*[۲]، حمدالله رضازاده[۲]

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشکده علوم، دانشگاه اصفهان

۲- بخش علوم زمین، دانشکده علوم، دانشگاه شیراز

(دریافت مقاله: ۹۴/۶/۲۷، نسخه نهایی: ۹۴/۱۲/۱۵)

چکیده: منطقه‌ی قروقچی در شمال غرب اصفهان، در ایران مرکزی قرار گرفته است. شیل‌های سیاه سازند نای‌بند به سن ترياس پسین به‌عنوان اصلی‌ترین واحد زمین‌شناسی در منطقه رخنمون دارد، و یک حوضچه آب اسیدی در بستر شیل‌های سیاه در قروقچی تشکیل شده است. در اطراف این حوضچه کانی‌های سولفاتی با تنوع رنگی مشاهده می‌شوند. هدف از این پژوهش شناخت گونه‌ی کانیایی مشاهده شده در اطراف دریاچه و ارتباط شیل‌های سیاه بستر حوضچه و منطقه است. نتایج آزمایش‌های XRD نشان می‌دهند که این کانی‌ها فریکوپیاپیت ($Fe^{+3}_4(SO_4).20H_2O$)، تاماروگایت ($NaAl(SO4)_2.6H_2O$)، کیسریت ($MgSO_4.H_2O$)، بلودیت ($Na_2Mg(SO_4).4H_20$) و ژیپس هستند. فرایند هوازدگی و تجزیه‌ی کانی‌های مختلف شیل سیاه سازند نای‌بند، سبب آزاد شدن اجزای سازنده‌ی کانی‌های سولفاتی شده است. فرایند زهاب اسیدی تولید شده از هوازدگی پیریت باعث تخریب کانی‌های موجود در شیل سیاه و آزادشدن کاتیون‌های موجود در ساختار آن‌ها شده است که به دنبال آن نهشت کانی‌های ثانویه موجود در منطقه در پاسخ به تعادل اسیدی محیط، صورت می‌گیرد. از نظر ژئوشیمیایی، از ویژگی‌های چشمگیر شیل سیاه منطقه در مقایسه با شیل NASC، غنی‌شدگی در Σ LREE (۱۴۰٫۴۶۳ppm) و تهی‌شدگی در ΣHREE (۵٫۰۳۷۵ppm) است که روندی مشابه شیل میانگین را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: *کانی‌های آبدار سولفاتی؛ شیل سیاه؛ زمین‌شیمی؛ منطقه قروقچی.*

مقدمه

منطقه‌ی قروقچی در شمال غرب استان اصفهان، و نزدیک به مرز این استان با استان مرکزی، قرار دارد. گستره‌ی منطقه‌ی مورد بررسی در طول شمالی″۳۰ ′۵۸ °۵۰ تا ″ ۰۰ ′ ۰۴° ۵۱° و عرض شرقی ″۳۰ ′۳۵ °۳۳ تا ″۳۰ ′۳۹ °۳۳ قرار گرفته است. این منطقه در مسیر محور اصلی تهران- اصفهان، حد فاصله میمه - دلیجان قرار دارد. قدیمی‌ترین واحدهای منطقه از شیل‌های سیاه ترياس بالایی تشکیل شده‌اند.

در این منطقه‌ی مورد بررسی، درست روی واحدهای شیل سیاه، یک گودال با آب اسید - سولفاتی تشکیل شده است که با پدیده‌ی رشد کانی‌های سولفاتی همراه است. شکل‌گیری این کانی‌ها نشان از وجود یک خاستگاه پیریت برای تجزیه و در دسترس قرار دادن یون سولفات برای تشکیل این کانی‌هاست. تاکنون مطالعاتی در زمینه پایداری کانیهای سولفاتی و تولید شدن اسید زهاب توسط چند پژوهشگر [۱-۴] انجام شده است. کانی‌های سولفاتی ثانویه در موقعیت‌ها و شرایط مختلفی تشکیل شده‌اند.

* نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۶۴۶۴۲۹۹۰، پست الکترونیکی: maryamsalafzoon@yahoo.com

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

اسیدی، اکسایشی، و بالابودن غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های مختلف به‌ویژه، یون سولفات محیط، زمان و شدت اکسایش و رطوبت از کنترل کننده‌های تشکیل کانی‌های سولفاتی ثانویه هستند [۵، ۶]. که باعث تشکیل گونه‌های متفاوت از این کانی-ها می‌شوند. یون سولفات، حاصل هوازدگی کانی‌های سولفیدی موجود در سنگ‌هاست [۵، ۷]. این کانی‌ها عموماً آبدار بوده و در آب به شدت حل می‌شوند [۲، ۸]. این کانی‌ها طول عمر زیادی ندارند، و در فصل بارش با اولین بارش در آب باران محل خواهند شد و ممکن است اثرهای نامطلوب زیست‌محیطی در پایین دست برجا گذارند، و با تغییر دما و رطوبت محیط به کانی دیگری تبدیل می‌شوند. تاکنون مطالعاتی پیرامون کانی-های کمیاب سولفاتی در منطقه قروقچی و چگونگی تشکیل آن‌ها صورت نگرفته است. به علت رخداد کانی‌های کم نظیر سولفاتی در ارتباط با تشکیل شیل‌های سیاه، منطقه‌ی قروقچی، در این مقاله هدف، بررسی زمین شیمی شیل‌های سیاه قروقچی، و نیز سازوکار تشکیل کانی‌های کمیاب سولفاتی است.

روش بررسی

به منظور بررسی کانی‌های سولفاتی شکل گرفته در منطقه قروقچی، پس از چند بار بازدید صحرایی و شناخت واحدهای زمین‌شناسی، نمونه‌برداری از شیل سیاه و کانی‌های سولفاتی ثانویه پیرامون حوضچه صورت گرفت. نمونه برداری از کانی‌های سولفاتی با تمام تغییرات رنگی موجود و به‌صورت غیر ناسامانمند صورت گرفت. برای شناسایی فازهای سولفاتی، نمونه برداری در دو فصل پاییز و تابستان انجام گرفت، و برای جهت تعیین pH آب، از آب حوضچه نیز نمونه برداری شد، و ۲۰ نمونه با مقطع صیقلی و نازک برای بررسی‌های سنگ نگاری از شیل‌های سیاه در آزمایشگاه تهیه‌ی مقطع دانشگاه شیراز تهیه شدند. چهار نمونه از کانی‌های سولفاتی پس از جداشدن از مواد و رسوب‌های اضافی، برای بررسی آزمایش XRD به منظور تعیین نوع کانی‌ها به آزمایشگاه مؤسسه بهین آزمون سپاهان اصفهان با مشخصات دستگاه cw 1730 ارسال، و ۸ نمونه از شیل‌های سیاه نیز به منظور بررسی ICP-MS به آزمایشگاه ACME کانادا فرستاده شدند.

زمین‌شناسی منطقه و روابط صحرایی

منطقه‌ی قروقچی در پهنه‌ی زمین‌ساختاری سنندج سیرجان قرار گرفته است. واحدهای سنگی این منطقه‌ی به ترتیب از قدیم به جدید عبارتند از سازند نایبند با سن تریاس بالایی، سازند شمشک (ژوراسیک)، واحدهای کرتاسه، سازند قم، کنگلومرا، ماسه‌سنگ‌های پیلوسن و تراورتن‌های کواترنری. سازند نایبند دارای محیط‌های رسوبی متفاوتی بوده و گسترش فراوانی دارد (شکل ۱).

رخساره شیلی – ماسه سنگی (بخش گلکن) و رخساره‌ی آهکی (بخش بیدستان) در منطقه مشاهده شدند. بخش اول گسترده‌ترین و مهم‌ترین واحد رخنمون یافته در منطقه است. این بخش دنباله‌ی شیل‌های خاکستری تا سیاه رنگ با میان لایه‌هایی از ماسه سنگ‌های کربناتی است که ضخامت آن‌ها از ۲۰ سانتی‌متر تجاوز نمی‌کند. ماده‌ی‌آلی بخش‌های انتهایی رخنمون یافته از این واحدها بسیار زیاد شده، به گونه‌ای که واحدهای به شدت زغالی را می‌توان در محل حوضچه اسید سولفات مشاهده کرد. در منطقه‌ی مورد بررسی روی بستری از شیل سیاه، گودالی با آب اسید - سولفاتی تشکیل یافته است، که کانی‌های سولفاتی آبدار ثانویه رنگی در پیرامون حوضچه تشکیل شده است (شکل ۲).

سنگ نگاری

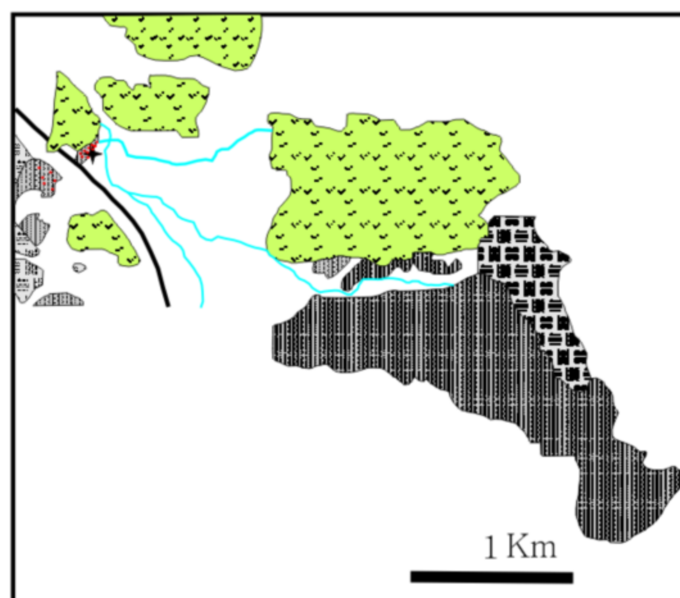
مقاطع نازک نمونه‌های شیل سیاه، نشان از بالا بودن ماده‌ی آلی این سنگ‌هاست. بیشتر این زمینه از ماده‌ی آلی و رس تیره رنگ تشکیل یافته است. ماده‌ی آلی به‌صورت نوار و عدسی‌هایی در میان بخش‌های آواری دیده می‌شوند. بخش‌های آواری به صورت دانه‌های کوارتز شناور در زمینه‌ی سیاه رنگی از مواد رسی و آلی است که در نهایت، رنگ این بخش را از بافت متراکم ماده آلی و رسی روشن‌تر کرده است. بررسی کانی-شناسی شیل سیاه و خاکستری، نشان از غالب بودن کوارتز در این سنگ‌هاست. اندازه‌ی دانه‌های تشکیل دهنده‌ی این سنگ-ها در حد رس است (شکل ۳ الف و ب). کانی‌های دیگری نیز در شیل سیاه و خاکستری یافت می‌شوند که عبارتند از کربنات‌های درشت، مسکویت و پیریت (شکل۳ پ و ت). شیل سیاه نسبت به شیل خاکستری، ماده‌ی آلی بیشتری دارد و دانه‌های درشت کربنات و کوارتز در زمینه‌ای از رس و مواد آلی حضور دارند (شکل۳ ث و ج)، که نشان می‌دهد که سهم زمینه در شیل سیاه بیشتر شده است. دانه‌های کوارتز در نمونه‌های شیل خاکستری دارای گردشدگی ضعیف و جورشدگی بسیار ضعیف است. شیل خاکستری دارای میان لایه‌هایی هستند که از سیلیس تشکیل شده است. دانه‌های کوارتز در این نمونه‌ها

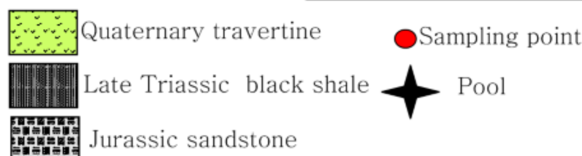
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

خاموشی موجی نشان می‌دهند که بیانگر تحمل یک فاز دگرگونی درجه‌ی ضعیف به‌وسیله‌ی این سنگ‌هاست.

زمین‌شیمی شیل‌های منطقه قروقچی

به منظور بررسی زمین‌شیمی شیل‌های سیاه قروقچی، نمونه‌برداری از این سنگ‌ها با هدف بررسی فراوانی عناصر در سنگ و نیز تأثیر فرآیند اسیدشویی به روش ARD (زهاب اسیدی سنگ) صورت گرفت. در این پژوهش فراوانی عناصر منتخب به‌عنوان خاستگاه تشکیل کانی‌های سولفاتی و نیز زمین‌شیمی عناصر REE بررسی شده است (جدول ۱). نتایج تجزیه‌ی ICP-MS نشان می‌دهد که در نمونه‌های شیل‌های‌سیاه قروقچی آلومینیوم (۷۵۶۰۰ -۹۳۴۰۰ppm) یکی از فراوان‌ترین عناصر است (جدول ۱). منیزیم (۴۲۵۸-۷۲۹۸ ppm) و تیتانیوم (۲۳۳۶ - ۲۴۶۹ ppm) از دیگر عناصر فراوان موجود در این سنگ‌ها هستند (جدول ۱). آهن دارای غلظت بالایی (۷۱۲۰ - ۸۳۶۹ ppm) است. طی هوازدگی، انتظار تشکیل کانی‌های کمیاب سولفاتی آهن‌دار را می‌توان داشت.



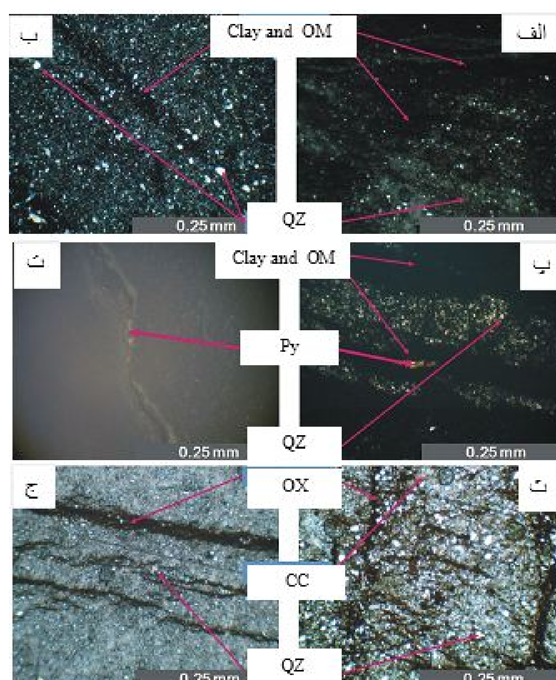


شکل ۱ موقعیت جغرافیایی و نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی قروقچی.



شکل۲ تصویر حوضچه زهاب اسیدی منطقه قروقچی. کانی‌های سولفاتی به رنگ‌های سفید و زرد.

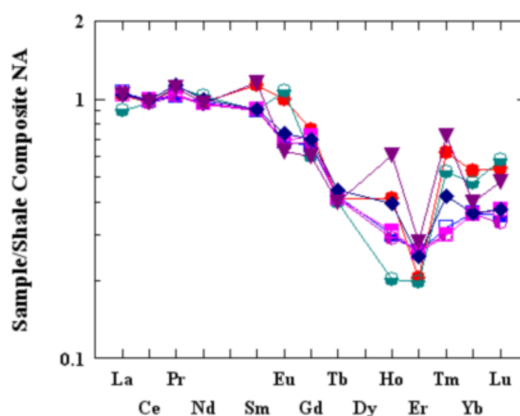
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]



شکل۳ تصاویر سنگ‌نگاری شیل سیاه و شیل خاکستری. برگه‌ای ماده آلی و رس تیره رنگ (Clay and OM) به‌همراه دانه‌های آواری کوارتز (QZ)(الف، ب). کانی پیریت (Py) در ارتباط با لامینه‌های ماده آلی برگه‌ای (پ، ت). گسترش اکسید آهن (OX) به‌صورت لایه‌ای و درزه‌ای در شیل خاکستری (ث، ج).

گوگرد نیز غلظت بالایی (ppm ۲۳۶۸ – ۲۳۳۰) دارد. این ماده، احتمالا می تواند در ساختار کانی‌های سولفاتی شرکت کند. کلسیم نیز غلظت قابل توجهی (ppm ۳۲۳۶ - ۳۰۷۴) را نشان می‌دهد و به حضور کربنات در نمونه‌ها نسبت داده می‌شود. آرسنیک دارای غلظت بیشتر از ۱۰۰ppm (ppm ۱۲۵ - ۱۰۱) است. آرسنیک عنصری است که به سهولت در شبکه‌ی ساختاری پیریت جانشین می‌شود. از طرف دیگر این عنصر می‌تواند جذب سطحی کانی‌های رسی و مواد آلی شود. سدیم نیز غلظت بالایی (ppm ۹۷۶۳ - ۹۲۶۷) را نشان می‌دهد.

غلظت ΣREE (ppm ۱۷۶.۹۲۱) مقدار پایینی دارد. نمودار بهنجارشده‌ی شیل سیاه قروقچی در مقابل شیل میانگین، نشان می‌دهد که غلظت LREEها در نمونه‌های شیل سیاه قروقچی نسبت به شیل میانگین تقریباً مشابه است. مقادیر HREEهای شیل سیاه قروقچی به‌طور کامل کمتر از شیل میانگین است (شکل ۴). در ظاهر این نمودار یک بی‌هنجاری مثبت از Gd مشاهده می‌شود، که این بی‌هنجاری مثبت به سبب تهی‌شدگی عناصر Tb، Dy، Ho و Er است.



شکل۴ بهنجارش مقادیر عناصر خاکی نادر شیل‌های سیاه قروقچی نسبت به NASC.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

جدول ۱ فراوانی ICP -MS عناصر منتخب در نمونه‌های شیل سیاه منطقه قروقچی.

عناصر	D.L	B1	B2	B3	B4	B6	B8	B10	B12
Al	10 ppm	۸٫۷۳٪	۸٫۷۲٪	۸٫۷۸٪	۷٫۶۵٪	۹٫۱٪	۸٫۳۳٪	۷٫۵۶٪	۹٫۳۴٪
Mg	10ppm	۴٫۲۵۱٪	۴٫۲۵۸٪	۴٫۲۶٪	۴٫۲۶۳٪	۴٫۸۲۱٪	۴٫۳۱۶٪	۷٫۲۱۹٪	۷٫۲۹۸٪
Ca	10 ppm	۳٫۰۸۱٪	۳٫۱۱۰٪	۳٫۰۸٪	۳٫۰۷۴٪	۳٫۲۳۶٪	۳٫۱۵۶٪	۳٫۰۹۴٪	۳٫۰۸۳٪
Fe	10 ppm	۷٫۱۲۳٪	۷٫۱۲۲٪	۷٫۱۲٪	۷٫۱۲۴٪	۷٫۳۶۹٪	۸٫۲۱۴٪	۷٫۶۹۴٪	۸٫۳۶۹٪
Na	10 ppm	۹٫۵۳۱٪	۹٫۵۴۷٪	۹٫۵۳٪	۹٫۵۳۲٪	۹٫۴۲۱٪	۹٫۵۶۳٪	۹٫۷۶۳٪	۹٫۲۶۷٪
S	5 ppm	۲٫۳۳۵٪	۲٫۳۶۳٪	۲٫۳۳٪	۲٫۳۵۶٪	۲٫۳۶٪	۲٫۳۳۴٪	۲٫۳۳۹٪	۲٫۳۳۱٪
Ti	10 ppm	۲٫۴۴۱٪	۲٫۴۴۳٪	۲٫۴۴٪	۲٫۴۳۶٪	۲٫۳۳۶٪	۲٫۴۲۸٪	۲٫۴۶۹٪	۲٫۳۶۷٪
As	.05 ppm	۱۰۲	۱۰۴	۱۰۱	۱۰۵	۱۰۶	۱۰۱	۱۲۵	۱۱۸
La	.05ppm	۳۳٫۲۸	۳۳٫۷	۳۳٫۸	۳۳٫۲۴	۳۳٫۱۴	۳۳٫۱۶	۳۳٫۴۱	۲۸٫۹۸
Ce	.05 ppm	۷۱٫۶	۷۰٫۶	۷۰٫۷	۷۲٫۳	۷۲٫۹	۷۱٫۲۶	۷۰٫۶۴	۷۰٫۵۱
Pr	.05 ppm	۸٫۱۵	۸٫۱۷	۸٫۱۳	۸٫۱۹	۸٫۹۶	۸٫۷۱	۸٫۶۹	۸٫۷۳
Nd	.02 ppm	۳۱٫۱۴	۳۰٫۶۸	۳۰٫۶	۳۰٫۷۴	۳۱٫۷	۳۰٫۹	۳۱٫۱	۳۲٫۹
Sm	.02 ppm	۵٫۱۷	۵٫۱۶	۵٫۱۶	۵٫۱۹	۵٫۲۱	۶٫۶۱	۶٫۴۲	۵٫۱۳
Eu	.02 ppm	۰٫۸۵	۰٫۸۴	۰٫۸۴	۰٫۸۶	۰٫۹۱	۰٫۷۸	۱٫۲۳	۱٫۳۳
Gd	.2 ppm	۳٫۴۶	۳٫۶۵	۳٫۵۱	۳٫۷۴	۳٫۶۲	۳٫۱۴	۳٫۹۶	۳٫۱۴
Tb	.02ppm	۰٫۳۶	۰٫۳۵	۰٫۳۵	۰٫۳۵	۰٫۳۸	۰٫۳۴	۰٫۳۵	۰٫۳۴
Dy	.02 ppm	۱٫۶۷	۱٫۶۷	۱٫۶۸	۱٫۶۵	۱٫۶۹	۲٫۳	۱٫۵۶	۲٫۴
Ho)	.02 ppm	۰٫۳۱	۰٫۳	۰٫۳	۰٫۳۲	۰٫۴۱	۰٫۶۳	۰٫۴۳	۰٫۲۱
Er	.05 ppm	۰٫۸۸	۰٫۸۹	۰٫۸۹	۰٫۸۷	۰٫۸۴	۰٫۹۵	۰٫۶۹	۰٫۶۷
Tm	.05 ppm	۰٫۱۶	۰٫۱۴	۰٫۱۵	۰٫۱۵	۰٫۲۱	۰٫۳۶	۰٫۳۱	۰٫۲۶
Yb	.05 ppm	۱٫۱۲	۱٫۱۰	۱٫۱۱	۱٫۱۱	۱٫۱۳	۱٫۲۴	۱٫۶۳	۱٫۴۷
Lu	.02 ppm	۰٫۱۷	۰٫۱۶	۰٫۱۶	۰٫۱۸	۰٫۱۸	۰٫۲۳	۰٫۲۶	۰٫۲۸

با توجه به اینکه شیل سیاه نایبند بستر کانی‌های سولفاتی است و تنها واحدی است که دارای فلزات پایه و گوگرد می‌باشند، بنابراین منشا احتمالی برای تشکیل کانی‌های سولفاتی شیل سیاه است.

کانی‌های ثانویه سولفاته منطقه قروقچی

در واقع کانیهای موجود در اطراف حوضچه، سولفاتهای آبداری هستند که نشان از وجود شرایط اسیدی در منطقه‌ی مورد بررسی دارند. ضخامت این کانی‌ها نزدیک به حوضچه (موقعیت کم شیب و پست) به یک سانتی‌متر می‌رسد. در محل با ضخامت بیشتر می‌توان تغییر رنگ به نارنجی پررنگ را مشاهده کرد. گسترده‌ترین کانی‌ها، کانی‌های زرد، نارنجی و سفیدند. بر اساس نتایج XRD کانی‌های مشاهده شده عبارتند از فریکوپیاپیت، تاماروگایت، کیسریت، بلودیت، ژیپس، هماتییت و هالیت (جدول ۲). در این نوع همیافتی فراوان‌ترین کانی تشکیل شده است، که به‌صورت بلورهای سوزنی تا دو سانتی‌متر رشد کرده است. کانی‌کیسریت به‌صورت رشد گل کلمی در منطقه مشاهده شد (شکل ۵ الف). کانی‌های نارنجی فریکوپیاپیت بسیار نرم بودند که در تماس با دست پودر می‌شوند (شکل ۵ ب). در بازدید مهر ماه کانی‌های کیسریت و فریکوپیاپیت همچنان پایدار باقی مانده بودند. رشد در درون گودال‌های موجود در محل دنباله‌ی همیافتی این کانی‌ها نیز شبیه حالت قبل بود که کانی‌ها به‌طور مستقیم روی شیل سیاه غنی از ماده‌ی آلی تشکیل شده بودند. هر گروه از این کانی‌ها در شرایط محیطی و در حضور مقداری آب، کانی‌های مختلفی را بوجود می‌آوردند، و هر کدام از کانی‌های آبدار سولفاتی منطقه قروقچی به تفکیک بررسی شدند.

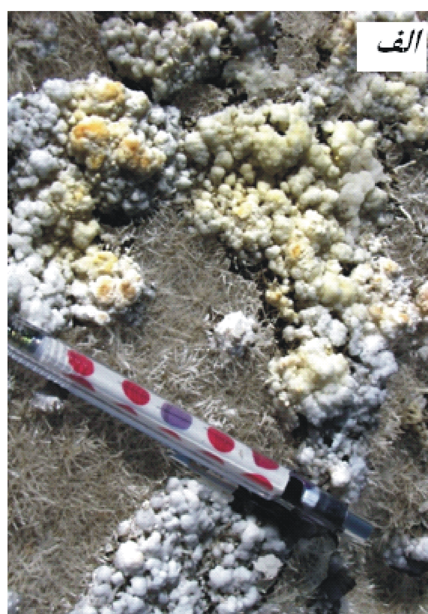
تاماروگایت

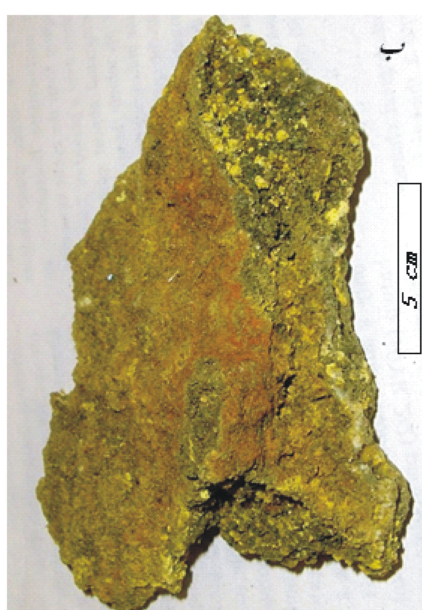
وجود این کانی بیشتر درمناطقی گزارش شده است که دارای آب و هوای خشک هستند، و نیز در موقعیت‌هایی در ارتباط با فعالیت‌های گرمابی که دمای بالاتری نسبت به شرایط عادی سطح زمین دارند نیز تشکیل می‌شود [۲، ۹]. این کانی‌ها در شرایط خشک و اکسایش، از سولفیدها نیز تشکیل می‌شوند.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

جدول ۲ کانی‌های ثانویه سولفاتی تشخیص داده شده در منطقه قروقچی به روش XRD .

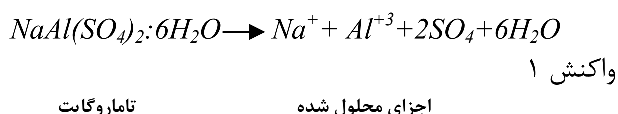
کانی	English Name	فرمول شیمیایی	سختی	رنگ	محیط
فریکوپیاپیت	Ferricopiapite	$Fe^{3+}_{0.66}Fe^{3+}_4(SO_4)_6(OH)_2\bullet 20(H_2O)$	۲	زرد، نارنجی	۱،۲ و ۳
تاماروگایت	Tamarugite	$NaAl(SO_4)_2\bullet 6(H_2O)$	۳	سفید، زرد،	۱
کیسریت	Kieserite	$MgSO_4\cdot H_2O$	۳.۵	سفید	۱
بلودیت	Blodite	$Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$	۳ – ۲.۵	بیرنگ، زرد تا	۱
ژیپس	Gypsum	$CaSO_4\cdot 2H_2O$	۲- ۱.۵	خاکستری	۱،۲
هالیت	Halite	NaCl	۲،۲.۵	بیرنگ	۱،۲
هماتیت	Hematite	Fe2O3H	۶ - ۵	زرد تیره و	۲ و ۳
گوتیت	Geothite	FeOOH		زرد با حالت	۲و ۳





شکل ۵ تصاویر نمونه‌های دستی کانی‌های سولفاتی از منطقه‌ی قروقچی. الف) مشاهده‌ی دنباله‌ی همیافتی کانی‌های سولفاتی در محیط کنار حوضچه‌ی اسیدی، در زمینه‌ی بلورهای ژیپس و سپس کانی‌های سفید رنگ کیسریت تا کانی‌های زرد رنگ فریکوپیاپیت ب) نمونه‌ی دستی بیشتر متشکل از فریکوپیاپیت.

در نزدیک به دریا یا مکانی با بارش نسبتاً بالاتر نیز دیده شده‌اند. در منطقه‌ی قروقچی کانی‌های زرد و سبز برداشت شده به منظور تشخیص فاز کانیایی به روش XRD به آزمایشگاه ارسال شدند. هر دوی آن‌ها دارای فاز اصلی تاماروگایت هستند (شکل ۶ الف). تجزیه‌ی شیمیایی این کانی شامل سدیم، آلومینیوم و سولفات و آب است (جدول ۳). بر اساس بررسی‌های پیشین، این کانی از تبدیل کانی مندوزایت ($NaAl(SO_4)_2: 11H_2O$) نیز می‌تواند تشکیل می‌شود [۱۰، ۱۱]. واکنش انحلال تاماروگایت را می‌توان به شکل واکنش ۱ نوشت. ثابت انحلال برای تامارگایت تخمینی است، زیرا ثابت انحلال تاکنون برای این کانی محاسبه نشده است.



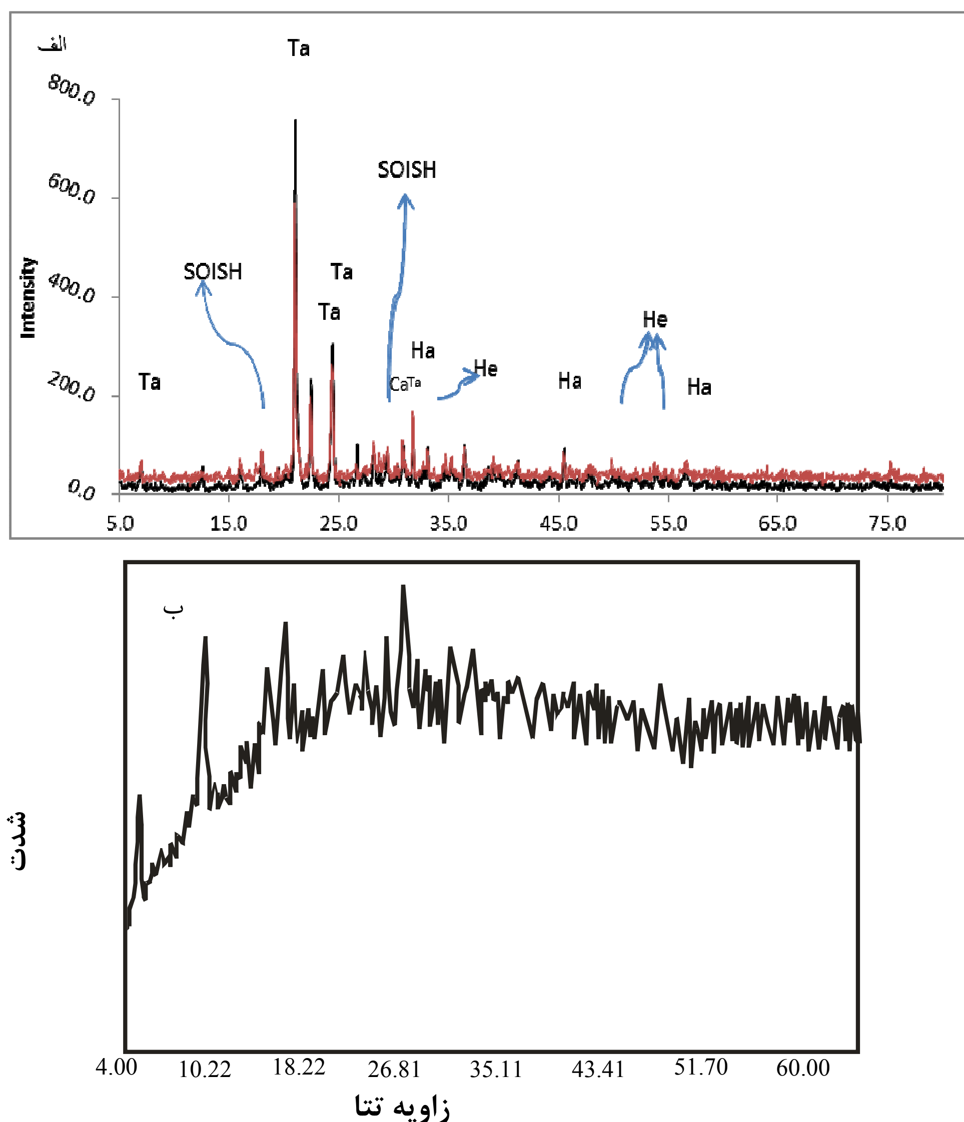
واکنش ۱

$$LogK= 0.641562$$

فریکوپیاپیت

فرمول عمومی این گروه $AFe^{+3}4(SO_4)_6:20H_2O$ است. موقعیت هشت‌وجهی A می‌تواند با هریک از عناصر آلومینیوم، کلسیم، مس، روی، آهن فرو، آهن فریک، کبالت، سدیم، کلسیم و منگنز پر شود. که در این صورت نام عضو گروه تغییر خواهد کرد [۲].

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]



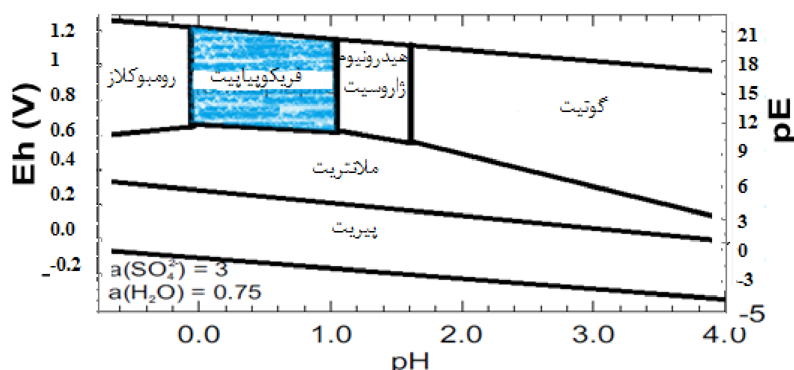
شکل ۶ الگوی XRD نمونه‌های کانی سولفاتی قروقچی. تاماروگایت (Ta) (الف)، فریکوپیاپیت(ب).

کانی‌های این گروه به طور کلی در همه‌ی سیستم‌های زهاب اسیدی در تمام معادن سولفیدی که مقادیری پیریت داشته باشند، یا هرگونه خاستگاه دیگری برای آهن موجود باشد، تشکیل خواهند یافت. این کانی در شرایط pH اسیدی، اسیدیته کمتر از ۵ تا اسیدیته‌های منفی، پایدار هستند. مهم‌ترین عامل تشکیل این کانی‌ها زمین‌شیمی است [۱۲]. وجود آهن فرّو، فرّیک، روی، مس، آلومنیوم، منگنز و فعالیت بالای یون سولفات و خاصیت اسیدی پایین شرایط مناسب برای تشکیل این کانی‌هاست [۱۰، ۱۲]. الگوی XRD وابسته به کانی فریکوپیاپیت منطقه‌ی مورد بررسی در زاویه‌های۴٫۶، ۹٫۶، ۱۴٫۶، ۱۸ و ۲۵ دارای قله است (شکل۶ ب). این کانی شامل اکسیدآهن، آب و سولفات است (جدول ۴). کانی فریکوپیاپیت در زمان انحلال، موجب آزاد شدن یون‌های هیدروژن در محلول خواهد شد. این کانی یا از تبلور مستقیم از محلول تشکیل می‌شود که این محلول می‌بایست دارای شرایط اسیدی، غلظت بالای آهن فرّیک، حضور یون سولفات، پتانسیل الکتریکی بالا، دمای مناسب محیط و وجود فشار بخار آب جوّ (رطوبت نسبی) باشد، یا می‌تواند با تغییر در یکی از فاکتورهای تأثیرگذار همانند دما، فشار بخار آب و PH از تبدیل شدن کانی‌های مشابه دیگر تشکیل شود. براساس نمودار پتانسیل اکسایش- اسیدیته (شکل ۷)، تعادل بین رومبوکلاز و فریکوپیاپیت را اسیدیته محیط تعیین می‌کند. با افزایش اسیدیته این کانی از رومبوکلاز تشکیل خواهد شد[۱۲].

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

جدول ۴ ترکیب اصلی سازنده‌های اصلی کانی فریکوپیاپیت منطقه قروقچی.

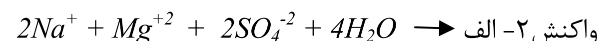
اکسید	درصد
Fe2O3	۳۰.۲۱٪
H2O	۲۷٫۵۷٪
S03	۳۸٫۳۷٪



شکل ۷ گستره‌ی پایداری فریکوپیاپیت، ملانتریت، رومبوکلاز و ژاروسیت - هیدرونیوم به همراه گوتیت [۱۲].

بلودیت

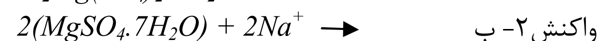
فراوان-$Na_2Mg(SO_4)2:4H_2O$این کانی با فرمول شیمیایی ترین کانی رسوب‌های تبخیری سولفات سدیم است [۴]. سن کانسارهای شناخته شده با مقادیر بالای بلودیت کواترنر تا عهد حاضر است. بلودیت به چهار طریق می‌تواند تشکیل گردد، ۱) با رسوب مستقیم از محلول دارای اجزاء سازنده این کانی (واکنش ۲- الف)، ۲) با فرآیند آبزدایی کانی کنیایت ۳) فرآیند بلودیتی-شدن کانی اپسومیت همراه با یون سدیم (واکنش ۲- ب)، [۴]. ۴) تبلور دوباره‌ی کانی دکاهیدریت با فرمول شیمیایی $Na_2SO_4{\cdot}10H_2O$.



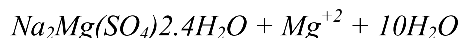
واکنش ۲- الف $2Na^{+} + Mg^{+2} + 2SO_4^{-2} + 4H_2O \rightarrow$



$Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$



واکنش ۲- ب $2(MgSO_4.7H_2O) + 2Na^{+} \rightarrow$



$Na_2Mg(SO_4)2.4H_2O + Mg^{+2} + 10H_2O$

با توجه به عدم حضور کانی‌های کنیایت، اپسومیت و دکاهیدریت در نتایج XRD، محتمل‌ترین فرایند برای شکل-گیری کانی بلودیت در منطقه‌ی قروقچی حالت اول است که ناشی از رسوب مستقیم کانی بلودیت از محلول با اجزای سازنده‌ی این کانی است.

کیسریت

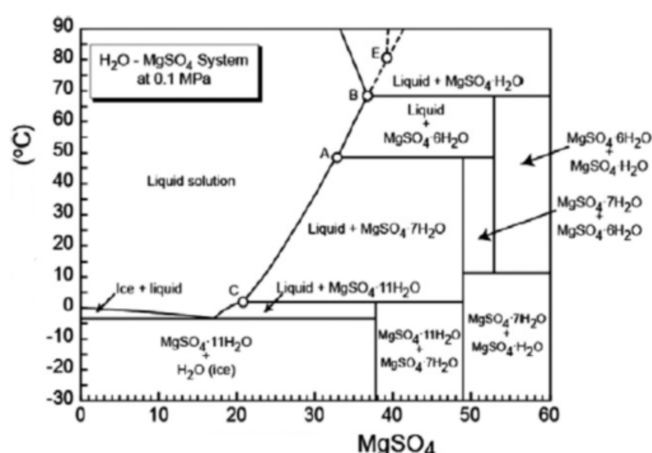
فرمول این کانی $MgSO_4.H_2O$ است. سیستم H_2O- $MgSO_4$ به بررسی پایداری کانی‌های سولفاتی آبدار در گستره‌ی دمایی و درصد وزنی $MgSO_4$ وابسته است [۱۳]. در شکل ۸، تغییرات دو فاکتور دما در مقابل تغییرات درصد جرمی MgSO برای تشکیل گونه‌های مختلف کانی‌های سولفاته منیزیم آبدار را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل، شرایط مناسب برای تشکیل کیسریت در نقطه E است. نقطه E در دمای حدود ۸۰°c و درصد جرمی $MgSO_4$ نزدیک به ۴۰٪ پایدار است. مریدانیت اولین بار در سطح منجمد حوضچه کلمبیا کشف شد[۱] . این کانی در زیر ۲ درجه‌ی سانتی‌گراد پایدار است و در سطح مریخ نیز دیده شد [۱۴، ۱۵]. اگر این کانی در شرایط خشک قرار گیرد به کانی کیسریت تبدیل می‌شود [۱۶].

بحث و بررسی

شرایط عمومی تشکیل کانی‌های ثانویه سولفاتی

کانی‌های سولفاتی آبدار را می‌توان با فرمول عمومی $M^{+2}/^{+3}(SO_4)_6(OH):nH_2O$ نشان داد. بر اساس مقدار آب ساختاری موجود، (n) این کانی‌ها تقسیم می‌شوند. در موقعیت M هم کاتیون‌های دو ظرفیتی و هم کاتیون‌های سه ظرفیتی و یا آمیخته‌ای از این دو نوع کاتیون قرار می‌گیرند. از نظر حضور یا عدم حضور یون‌های دیگر و آب مولکولی در ساختار، به کانی‌های سولفاتی آبدار و بدون آب تقسیم می‌شوند.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]



شکل ۸ نمودار سامانه $MgSO_4 - H2O$ در Mpa ۰٫۱ برای نمایش محدوده پایداری کانی‌های سولفاتی منیزیم [۱۳].

در یک سامانه‌ی تبخیری – اسید سولفاتی، نخست فاکتورهای آب زمین‌شیمیایی، گونه‌ی کانی اولیه (هسته‌ی زایشی) را تعیین کرده و سپس با توجه به شرایط اقلیمی، کانی رشد کرده و به گونه‌ی آبدار یا بدون آب تبدیل می‌گردد. فاکتورهای اقلیمی به طور مستقیم و غیر مستقیم بر همیافتی کانی‌های سولفاتی تشکیل یافته اثر می‌گذارند. دما، رطوبت، بارش و تبخیر به همراه فشار بخار آب فاکتورهای مهم اقلیمی را تشکیل می‌دهند که به‌طور محسوس و قابل بررسی روی تشکیل این نوع کانی‌ها تأثیر می‌گذارند [۱۷]. بر اساس روش دومارتین، منطقه‌ی قروقچی از نظر اقلیمی خشک است. میانگین دمایی در پنج ماه گرم سال ۳۸°c است. میانگین رطوبت نسبی منطقه ۳۳٪ و میانگین تبخیر و تعرق سالانه برابر با ۱۵۲٫۳ میلیمتر است. در یک سامانه‌ی زهاب اسیدی، تولید فراوان یون سولفات و تخریب کانی‌هایی با تنوع عنصری، منجر به تشکیل کانی‌های گوناگون سولفاتی خواهد شد [۵،۲].pH آب حوضچه منطقه‌ی قروقچی برابر است با ۳٫۲۹ که اسیدی بودن آب حوضچه را تأیید می‌کند. در این سامانه‌ها به دلیل اینکه خاستگاه اصلی سولفات، اکسایش سولفیدهاست و فراوان‌ترین سولفید نیز سولفید آهن است. بنابراین، فراوان‌ترین کانی‌های سولفاتی تشکیل شده نیز به این عنصر وابسته خواهد بود [۲]. واکنش تشکیل این کانی‌ها به دو صورت ۱) تشکیل مستقیم از سازندهای یونی کانیایی ۲) از تبدیل یک کانی به کانی دیگر، به سبب تغییر شرایط کنترل کننده به صورت پسرونده یا پیشرونده است [۲، ۵]. وجود پیریت به عنوان خاستگاه اولیه مشترک سولفات و Fe^{+2} و Fe^{+3} لازم است. در صورت وجود زهاب اسیدی باید انتظار تشکیل کانی‌های سولفاتی را داشت. این کانی‌ها در غلظت بالای یون سولفات (بیش از ۱۰۰۰ppm) و اسیدی پایین آب (کمتر از۴-۵) تشکیل می‌شوند. کانی‌های سولفاتی فروس بیشتر در مجاورت خاستگاه سولفات(سولفید اکسید شونده) و کانی‌های سولفاتی آهن فریک در موقعیت‌های دورتر از خاستگاه در حال اکسایش تشکیل می‌شود [۱۶]. شرایط اکسایش – کاهش محلول در تعیین گونه‌ی کانی‌های سولفاتی عناصری که دارای چند حالت اکسایش است، اهمیت دارد. این کانی‌ها نقش مهمی در زهکشی اسیدی و جدایش فلزات در محیطهای سطحی دارند. اهمیت اخیر این کانی‌ها در تاثیرگذاری بر کیفیت آب و بررسی واکنش آب - سنگ است [۲].

برداشت

شیل سیاه سازند نای بند به سن تریاس پسین در منطقه‌ی قروقچی میزبان کانیهای کمیاب سولفاتی است. بررسی های کانی شناسی نشان می دهد که مهمترین کانیها عبارتند از فرویکوپیاپیت، تاماروگیت، بلودیت و کیسریت.

نتایج تجزیه زمین‌شیمیایی به روش ICP-MS، نشان می‌دهند که شیل سیاه منطقه غلظت‌های بالایی (بیشتر از ppm ۱۰۰۰) از کلسیم، سدیم، منیزیم، آهن و گوگرد را دارند. آرسنیک نیز غلظت بالایی دارد. اسیدیته اندازه‌گیری شده‌ی آب حوضچه‌ی منطقه‌ی قروقچی ۳٫۲۹ است. کانی‌های سولفاتی رشد یافته در اطراف حوضچه‌ی و نیز pH آب، نشان از وجود یک خاستگاه پیریت برای تجزیه‌شدن و در دسترس قرار دادن یون سولفات برای تشکیل آنهاست [۱۸]. به سبب حضور گوگرد و تولید زهاب اسیدی سنگ (ARD) در منطقه، برخی از رخنمون‌های این واحد دستخوش هوازدگی و اسیدشویی شده‌اند. وجود شرایط اسیدی در منطقه‌ی قروقچی، سبب تسریع عملکرد فرایند هوازدگی و تجزیه‌ی شیل‌های سیاه شده-

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

است. طی هوازدگی شیل سیاه به دنبال تجزیه‌ی کلسیت، کلسیم تولید می‌شود، با تجزیه کانی‌های رسی، عناصر قلیایی و فلزات دیگر آزاد می‌شوند. با تولید اسیدی بودن، بسیاری از فلزات تحرک پیدا می‌کنند و واکنش‌های دگرسانی و هوازدگی سریع‌تر صورت می‌گیرد. از طرفی تشکیل یک کانی سولفاتی به اشباع اجزای سازنده‌ی آن کانی در محلول نیز بستگی دارد [۱۳]. اشباع می‌تواند هم از طریق فاکتورهای اقلیمی (دما، تبخیر، رطوبت نسبی) و هم از طریق فاکتورهای زمین‌شیمیایی کنترل شود. غلظت بالای هزار ppm کاتیون‌های لازم برای تشکیل کانی‌های سولفاتی، pH کمتر از ۴ آب حوضچه، بالا بودن دما و تبخیر در منطقه قروقچی شرایط را برای تشکیل کانی‌های ثانویه سولفاتی فراهم کرده است. مهم‌ترین تاثیر این کانی‌ها در زمین‌شیمی منطقه، مصرف یون‌های هیدروژن و عملکردشان به عنوان تعدیل کننده‌های اسیدی محیط، است.

قدردانی

نویسندگان این مقاله از حمایت‌های مالی کمیته پژوهشی دانشگاه شیراز و دانشگاه اصفهان در به انجام رساندن این پژوهش تشکر می‌کند.

مراجع

[1] Chou, I-Ming, Robert R. Seal, and Alian Wang. "*The stability of sulfate and hydrated sulfate minerals near ambient conditions and their significance in environmental and planetary sciences." Journal of Asian Earth Sciences* 62 (2013): 734-758.

[2] Hammarstrom, J. M., et al. "*Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments." Chemical Geology* 215.1 (2005): 407-431.

[3] Jambor, J. L., Nordstrom, D. K., and Alpers, C. N. *"Metal-sulfate salts from sulfide mineral oxidation".Reviews in Mineralogy and Geochemistry,* 40(1) (2000).: 303-350.

[4] Majzlan, Juraj, et al. *"Thermodynamic properties and crystal structure refinement of ferricopiapite, coquimbite, rhomboclase, and* $Fe_2 (SO_4)_3 (H_2O)_5$*." European Journal of Mineralogy* 18.2 (2006): 175-186.

[5] Joeckel, Robert Matthew, et al. *"Sulfate mineral paragenesis in Pennsylvanian rocks and the occurrence of slavikite in Nebraska."* (2007).

[6] Burton, Edward D., et al. *"Reductive transformation of iron and sulfur in schwertmannite-rich accumulations associated with acidified coastal lowlands*." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71.18 (2007): 4456-4473.

[7] Joeckel, R. M., BJ Ang Clement, and LR VanFleet Bates. *"Sulfate-mineral crusts from pyrite weathering and acid rock drainage in the Dakota Formation and Graneros Shale, Jefferson County, Nebraska." Chemical Geology 215.1 (2005): 433-452.*

[8] Ptacek, Carol, and David Blowes. "*Predicting sulfate-mineral solubility in concentrated waters." Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40.1 (2000): 513-540.

[9] King, R. J. "*Tamarugite on the Isle of Wight, UK." Mineralogical Magazine* 62.3 (1998): 371-372.

[10] Bobocioiu, Ema, and Caracas R. *"What Lurks in the Martian Rocks and Soil? Investigations of Sulfates, Phosphates, and Perchlorates." American Mineralogist* 99.7 (2014): 1216-1220.

[11] Keller, W. D *"The occurrence of Mendozite and Tamarugite in Missoury". Journal mineralogical society of America*, (1934): 537-539.

[12] Fang, J. H., and P. D. Robinson. *"Crystal-structures and mineral chemisrry of double-salt hydrates. 2. crystal-structure of mendozite, naal* (SO_4) *2.11* H_2O*." American mieralogist* 57.7-8 (1972): 1081.

[13] Mees, Florias, et al. *"Bloedite sedimentation in a seasonally dry saline lake (Salada Mediana, Spain)." Sedimentary Geology* 238.1 (2011): 106-115.

[14] Peterson, R.C., Nelson, W., Madu, B., and Shurvell, H.F. Meridianiite*: a new mineral species observed on Earth and predicted to exist on Mars. American Mineralogist*, 92 (2007) , 1756–1759.

[15] McAdam, Amy C., et al. "Sulfur- bearing *phases detected by evolved gas analysis of the Rocknest aeolian deposit, Gale Crater, Mars." Journal of Geophysical Research: Planets* 119.2 (2014): 373-393.

[16] Bobocioiu, Ema, and Razvan Caracas. *"Stability and spectroscopy of Mg sulfate minerals: Role of hydration on sulfur isotope partitioning." American Mineralogist* 99.7 (2014): 1216-1220.

[17] Xu, Wenqian. *Evolution of Ferric Sulfates with Relative Humidity and Temperature and Their Potential Usage as Environmental Indicators in Martian Research*. diss. State university of new York at stony brook, (2011).

[18] Joeckel, R. M., et al. "*Secondary minerals from extrapedogenic per latus acidic weathering environments at geomorphic edges, Eastern Nebraska, USA*." *Catena* 85.3 (2011): 253-266.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]